

Japanese Patent Publication No. 30093/1982
(JP-57-30093B)

What is claimed:

- 5 1. A method for purifying acetic acid which
comprises
 feeding acetic acid containing water and hydrogen
 iodide and/or hydrogen iodide precursor as impurities and
 substantially free from molecular iodine to a continuous
10 distillation column,
 distilling out a fraction rich in the impurities from
 the upper part of the column, and
 withdrawing a purified acetic acid from the bottom
 of the column,
15 wherein (1) acetic acid substantially free from
 dissolved oxygen is used for feeding, and (2) methyl acetate
 substantially free from moisture and dissolved oxygen is
 introduced into a position higher than the acetic
 acid-withdrawing part and the water content at the position
20 is not more than 0.2% in the column.

⑫特許公報(B2) 昭57-30093

⑬Int.Cl.³C 07 C 53/08
51/44

識別記号

府内整理番号

7188-4H

⑭公告 昭和57年(1982)6月26日

発明の数 1

(全5頁)

I

⑮酢酸の精製法

- ⑯特 願 昭53-40654
 ⑰出 願 昭53(1978)4月6日
 ⑱公 開 昭54-132516
 ⑲昭54(1979)10月15日
 ⑳發明者 山田義博
 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1211
 番地2
 ㉑發明者 平本隆
 富士見市勝瀬1542番地
 ㉒發明者 小田慎吾
 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1211
 番地2
 ㉓出願人 ダイセル化学工業株式会社
 堺市鉄砲町1番地
 ㉔代理人 弁理士 古谷馨

㉕特許請求の範囲

- 1 不純物として水とヨウ化水素及び/又はヨウ化水素前駆体とを含み、分子状ヨウ素を事実上含まない酢酸を連続蒸溜塔に仕込み、塔の上部から該不純物に富む溜分を溜出させ、塔の下部から精製された酢酸を取り出す酢酸の精製法において、
 (1)溶存酸素を事実上含まない仕込酢酸を用い、(2)酢酸取出部より上でかつ塔内組成が水分0.2%以下となる位置に水分と溶存酸素を事実上含まない酢酸メチルを導入することを特長とする酢酸の精製法。

㉖発明の詳細な説明

本発明は酢酸の精製法、特に含水酢酸中のヨウ素化合物と水とを効率よく除去する方法に係る。酢酸中のヨウ素分除去は、品質のよい酢酸を製造するために必要である。特にある種の触媒反応においてはヨウ素分が有害であるため、それに用いられる酢酸はヨウ素分につき高度に精製されたものであることを要する。

一方、例えばロジウムなどの金属の錯化合物とヨウ化アルキルとを触媒として用いる。メタノールと一酸化炭素とからの酢酸の製法が実施されるようになつた。この方法で得た粗酢酸中には、ヨウ化メチル、ヨウ化水素などのヨウ素化合物が含まれており、反応液中に含まれる水分と共に精製除去する必要がある。また酢酸は種々の有機化合物を用いた反応から酢酸を回収するにあたつても含有される水やヨウ素化合物の除去が必要になる。酢酸中の水分やヨウ化アルキルは蒸溜によつて大部分を除去できるが、微量のヨウ素化合物を完全に除去するのは困難があり、これまでにもヨウ素化合物を完全に除去するための種々の技術が開発されてきた。例えばヨウ素化合物含有酢酸に水、酢酸メチル、メタノールなど特定の化合物を加えて冷却晶析する方法(特開昭50-126610号公報)が知られている。しかしこの方法は固体処理を必要とし、蒸溜法などに比べて扱いにくい。
 粗カルボン酸をアルコール共存下に蒸溜することによりヨウ素を分離除去することで高純度のカルボン酸を製造する方法も知られている(特公昭52-46924号公報)。この方法では回分式の他に連続蒸溜塔の中段より粗酢酸とメタノールの混合液を連続的にフードする連続蒸溜法も開示されている。しかし、ヨウ素分に対し、例えば100倍モルというような大過剰のメタノールを用いるためメタノールとの反応による酢酸の損失があり、同時に不純物の水を副生する不利がある。
 この発明においてはあらかじめ高沸不純物及び低沸不純物が除かれた粗カルボン酸の精製が説明されており、実施例の組成とあわせ考えると通常の精製工程により精製された製品になお残存している数10ppmのヨウ素を1ppm以下にする再精製工程への適用が具体的に開示されているものと理解できる。

ヨウ素分の除去をそれだけとしてとらえず、酢

酸の精製工程全体の中に位置づけて考えると、ヨウ素分だけが問題になる酢酸の再精製だけでなく、含水酢酸などもつと不純物の多い段階で適用でき、本質的には酢酸に対して共に低沸不純物である水と、ヨウ化メチル、ヨウ化水素などを一挙に減少させることができる精製法が望ましい。これが可能なら工程簡略化にむすびつく利益があるが、従来技術でこれを達成しようとすると格別な困難がある。

即ち、酢酸精製において問題となるヨウ素化合物はヨウ化アルキル、ヨウ化水素などが普通であるが、ヨウ化メチル、ヨウ化エチルなどのヨウ化アルキルは系内に存在する水の作用でヨウ化水素を生ずる。また酢酸中でヨウ化カリなどのイオン性ヨウ素化合物を用いた場合もヨウ化水素を生ずる。結局、含水酢酸中においてはこれらヨウ素化合物はヨウ化水素と水とを含む組成物を与える。ヨウ化水素は無水の状態ではきわめて揮発性が大きいが（沸点 -35.4°C）、水と最高沸点（127°C）共沸物をつくるので、含水酢酸中では単純な低沸不純物として除去できない。即ち、水とヨウ化水素又はヨウ化水素前駆体とを含む酢酸の精製においては、水を事実上含まず、ヨウ素分のみが問題となる酢酸の精製法とは全く別の問題が生ずる。

このような系の精製を扱った先行技術としては、例えば多段階蒸溜法（特開昭48-56611号公報）がある。この方法は第2塔で濃縮されてくるヨウ化水素と水との混合物を側流でぬきとり第1塔に戻すことで処理しているが蒸溜塔の制御が容易でなくヨウ素分の除去も不十分になりやすい。第1の蒸溜塔でヨウ化メチルとヨウ化水素の大部分を除去したのち、第2の蒸溜塔で脱水し、その際第2蒸溜塔の下部（例えば下から8段）にメタノールを導入し、化学的手段によるヨウ化水素の除去をおこなう方法も知られている（特開昭52-23016号公報）。メタノールとヨウ化水素の反応という化学的手段によるこの方法は先のアルコール共存下の分溜法に比べて適用されるヨウ素分の対象はせまい（例えば該分溜法は分子状ヨウ素にも適用できるとされているが、化学的手段ではヨウ化水素をヨウ化メチルに変えるだけである）が添加メタノール量が少なくてよい利点をもつ。しかし少量にせよメタノールを添加する

ので、酢酸の損失と水分、副生の問題発生を完全には解消しない。後で説明するように微量の水分でもヨウ化水素のきれ方に影響するのでヨウ素分の高度に除去された酢酸を得るためにメタノール仕込段と酢酸取出部との間に相当の（上記の例では7段の）精溜部を必要とする。

本発明は先行技術では問題にされていなかつた新たな観点に立つてこれら先行技術では十分解決されていなかつた酢酸精製上の問題点を解決するものである。その新たな観点とは含水酢酸中の不純物としてのヨウ素分をヨウ化水素、ヨウ化水素前駆体（ヨウ化アルキル、ヨウ化アルカリなど）及び分子状ヨウ素の3つに分けて考え、前二者と後者との間を区別して取り扱つた点である。前二者は無水状態において酢酸メチルを導入することにより低沸分として除去することができるが分子状ヨウ素はこのような除去法を適用できない。その代り精製系内に溶存酸素が混入することさえ防げば酢酸から除去しなければならないヨウ素分の対象から分子状ヨウ素を除外して事実上支障はないという新たな認識の上に立つて本発明は完成された。メタノールと一酸化炭素との反応によって生ずる粗酢酸中にはヨウ化メチル、ヨウ化水素及び水は本質的な不純物として含まれるが、分子状ヨウ素はそうではない。その他のヨウ素含有酢酸の多くについても同様である。しかし、このような酢酸であつても空気中で取扱われると空気中の酸素を溶解する。このような溶存酸素を含む酢酸を蒸溜すると蒸溜塔内でヨウ素化合物との反応で分子状ヨウ素が生成し、これが除去しにくいものであることが見出された。ヨウ素分を含む酢酸を通常の方法で精製した酢酸中にはしばしば分子状ヨウ素が残存しているものであるから、それを解決する先行技術が除去すべき対象ヨウ素分の中に遊離ヨウ素を含めている（特公昭52-46924号公報1欄26~28行参照）のは十分にうなづけることである。しかし、このように遊離の即ち分子状のヨウ素を含めたすべてのヨウ素分を除去する該発明の効果を挙げるためには、該公報に開示されているように、全ヨウ素分を基準とした比較的多い量のアルコールを共存させる必要があるものと理解される。

本発明者らは通常必要とされる酢酸精製においては分子状ヨウ素が本質的な不純物でないことに

着目し、仕込酢酸等の中の溶存酸素をなくすこと
で蒸溜塔内での分子状ヨウ素の生成をおさえれば、
あとはヨウ化水素とその前駆体の除去を完全にす
る方策さえとればよいことに着目して銳意検討し
て本発明を完成した。

即ち本発明は、不純物として水とヨウ化水素及
び／又はヨウ化水素前駆体とを含むが分子状ヨウ
素は事実上含まない酢酸を連続蒸溜して不純物を
塔の上部から除去し、精製酢酸を塔の下部からと
り出す酢酸の精製法において、連続蒸溜塔の特定
の位置、即ち塔の下部の酢酸取出部よりは上である
が塔内組成が水分0.2%以下、好ましくは0.1
%以下になる位置に水分を事実上含まない酢酸メ
チルを導入して塔内に存在するヨウ化水素の除去
をおこない、この際仕込酢酸、導入酢酸メチルの
いずれもが溶存酸素をもちこまないようにして蒸
溜塔内において分子状ヨウ素の生成と、その酢
酸への随伴を防ぐことにより、精製された、即ち
水分とヨウ素化合物との高度に除去された酢酸を
得る精製法である。本発明により分子状ヨウ素除
去のための特別な方策をとる必要なく簡略化され
た工程で酢酸の高度の精製が達成できる。

本発明における酢酸メチルの作用を大別して2
つに分けて考え先行技術で用いられたメタノール
と対比しつつ説明する。

その一つは蒸溜塔内においてヨウ化水素と反応
し、これを化学的に除去するはたらきである。ヨ
ウ化水素酸がエステルに作用してヨウ化アルキル
をつくる反応は知られている。しかし、酢酸メチ
ルはメタノールよりも反応性が小さいと予想され
るので本発明のように蒸溜塔内の条件で酢酸メチ
ルとヨウ化水素との反応を進行させることの可
能性は全く考えられていなかつた。しかし酢酸メチ
ルが使えればメタノールとの反応に比べて利点が
ある。即ち、まず第一に酢酸メチルはメタノール
とちがつて酢酸に対して不活性であるから過剰使
用分が酢酸と反応してそのロスをまねくことがな
い。第二にヨウ化水素が酢酸メチルと反応してヨ
ウ化メチルに変るのに伴なつて生ずる化合物は酢
酸であり不純物をふやさず目的物をふやす。第三
の利点は第一、第二の利点に伴ない、メタノール
との反応と異なつて水を副生しない点である。微
量の水がヨウ化水素の完全除去にとり大きな障害
になることは酢酸メチルの第2の作用、すなわち

共沸脱水作用と関連した後で説明する。

ヨウ化水素除去のためにメタノールを導入する
前記特開昭52-23016号公報記載の発明におい
てはメタノールの導入に伴なう水分副生を克服す
るため、連続蒸溜塔のメタノール仕込段より下に更に微量の水分除去のための精溜部を必要とす
る。本発明の場合は水の副生がないので酢酸メチ
ルの導入位置とその下の酢酸取出部とは近接す
ることが許される。

酢酸メチルの第2の作用は塔の下部に存在する
水分を共沸により上部へ追い上げることである。
先行技術でも過剰に用いられたメタノールは塔内
でなにがしかの酢酸メチルを生じている可能性が
あるが、このときは酢酸メチルが共沸できる水よ
り多量の水分を併せ生じているので脱水作用はな
い。本発明は蒸溜塔内の水分が微量になつた特定
の箇所をねらつて水を伴なわぬ酢酸メチルを仕
込むことで微量に残存した水を更に共沸で少なく
する作用がある。酢酸メチルは水と共に沸するが共
沸組成は水がわずかに3%なので酢酸メチルを共
沸脱水剤として利用した前例はほとんどないと思
われる。しかし本発明のように特殊な場合には共
沸脱水作用をもつことができる。

酢酸メチルの作用で共沸脱水されることは、そ
れ自身酢酸の品質上好ましいことであるが、それ
と共にヨウ素化合物の除去にとり重要である。ヨ
ウ化水素は無水の状態ではきわめて低沸点である
が水と最高共沸をつくるため、水を含んだ系では
揮発性が小さい。即ち含水酢酸の精製においては
微量の水分でも残存するとヨウ化水素がそれに伴
ないやすく塔の下部からとり出されるべき酢酸か
らヨウ素化合物を完全に除去するのに支障がある。
水を共沸で除去する作用のある酢酸メチルと、反
応で水を副生する作用のあるメタノールとはこの
ような精製作用のちがいを生ずる。

本発明者らは酢酸メチルを用いることによる上
記2つの作用の可能性に注目して銳意検討の結果、
連続蒸溜塔内の特定の場所に水を伴なわずに酢酸
メチルを導入することによりメタノールより反応
性の小さい酢酸メチルでもヨウ化水素除去の効果
を十分にあげることができることを確認した。

酢酸メチルの積極的な作用は上記2点であるが、
消極的効用としては酢酸製造システムに余分な不
純物をもちこんで乱すことがない点が挙げられる。

酢酸メチルはメタノールと同様一酸化炭素との反応による酢酸製造の原料になり得る。本発明における酢酸メチルに代えて酢酸エチルを用いてもヨウ化水素をヨウ化エチルにする化学的除去作用、微量の水を共沸して除去する作用はいずれも果すものと考えられるが、連続蒸溜塔の塔頂から水分、ヨウ素化合物（粗原料に含まれていたヨウ化メチル、この工程で生成したヨウ化エチル）と共に溜出する酢酸エチルを反応系に再使用すると一酸化炭素との反応でプロピオン酸を生成し、酢酸製造システムに余分な不純物をもちこみ乱すことになる。もちろんプロピオン酸の併産を望む場合や、より一層の共沸脱水効果を望む場合は、本発明において酢酸メチルと併せて酢酸エチル、ベンゼン、など他の公知の水共沸剤を用いることもできる。

本発明で用いる連続蒸溜塔は含水酢酸を脱水し、水分0.1%以下にする能力のあるものなら棚段塔、充填塔を問わずいかなる型式のものでもよい。酢酸メチルとの反応は例えば皿皿塔における塔内の普通の滞留時間内でおこなわれるので、特に滞留時間を大きくしなくともよい。しかし仕込液中のヨウ素化合物濃度、目的とする製品の品質に応じてキヤップ塔などで長い滞留時間をとることもできる。

塔内に導入される酢酸メチルはヨウ化水素に対して同モル以上を用いればよい。しかし、ヨウ化水素を消費させる平衡反応の進行、水分の共沸除去の両面から酢酸メチルの過剰を用いた方が好ましく、例えばヨウ化水素に対し10~100倍モルが用いられる。アルコールの存在によりヨウ素分子（遊離又はイオン性ヨウ素、ヨウ化アルキル等）を分離しやすくする先行技術において適当とされている全ヨウ素分に対する過剰量は必ずしも必要でなく、ヨウ化メチルが多くヨウ化水素が少いときは全ヨウ素に対しては同モル以下で足りるともある。酢酸メチルは過剰に用いてもメタノールを用いたときのように酢酸の消費及び水の生成による不利はない。

精製された、即ち水分とヨウ素化合物の除去された酢酸は酢酸メチルの導入位置よりも下の塔内からとり出される。酢酸メチルは酢酸に比べて著しく揮発性が大きく酢酸メチルによるヨウ化水素の除去作用は事実上導入段より上でおこなわれる。水の共沸除去についても同様である。従つて

水分とヨウ素化合物の除去された酢酸は酢酸メチル導入段のすぐ下、例えば1段下とか3段下などにある取出部から液相又は気相で取り出せばよく、メタノール導入の場合に必要と考えられる導入段より下の精溜部は不要である。即ち本発明は設備的に有利である。

本発明は含水酢酸を仕込む精製塔に関するものではあるがその塔内の水分が0.2%以下好ましくは0.1%以下となつている個所に酢酸メチルを導入することではじめて特有の水、ヨウ化水素、除去効果を挙げうる。従つて導入する酢酸メチルは水分を事実上含まないことを要する。例えば水分0.1%以下の酢酸メチルが用いられる。また水分を事実上含まない酢酸メチルでも塔内組成が水分の多い位置に仕込まれると共沸脱水作用が弱いので本発明の効果を十分に達成することができない。また酢酸メチルが加水分解されるおそれがある。

特定位置への酢酸メチル導入とならんで本発明の特長を構成するものは溶存酸素もちこみ防止による蒸溜塔内での分子状ヨウ素の生成防止である。酢酸精製工程にもちこまれる可能性のある溶存酸素の有無及びその量は仕込酢酸の前駆により大幅に異なる。すでに長時間運転されている連続反応からぬきとられ、直接配管で送られた粗酢酸などは格別の手当をしなくても溶存酸素を事実上含んでいないことが多い。しかしスタートアップ時に原料中に溶存してもちこまれる酸素、輸送、貯蔵システム内で空気と接触して溶解した酸素などもあり、1 ppmとか、多い場合には10 ppmにも及ぶ溶存酸素が存在する可能性がある。本発明は酢酸の精製にあたつてこのような溶存酸素に注目を払い、もし必要なら例えば高純度窒素によるバーリングなどにより溶存酸素を事実上含まない状態（例えば慣用の溶存酸素測定法で不検出）にして仕込むべきことを示す。なおヨウ素化合物から分子状ヨウ素を生ずる反応は光の存在で起りやすいものがあるので蒸溜塔内での分子状ヨウ素の生成抑制のため光のしや断下で蒸溜することが望ましい。工業装置ではこの点に特に配慮せずともだいたい満足されるものであるが、本発明を実施するにあたりガラス装置による実験でその効果を確認しつつ具体的な条件を定める場合はこの点に配慮することが望ましい。

当初から分子状ヨウ素を含む酢酸もある

がこのようなものはあらかじめ還元処理するなどして分子状ヨウ素を含まないものにすればそのあとは本発明の方法で精製できる。本発明でいうヨウ化水素前駆体とはすでに説明したようにヨウ化アルキル、ヨウ化アルカリなど、水や酢酸の存在する蒸溜塔内でヨウ化水素を生じ得るヨウ素化合物である。実際にヨウ化メチルが主体であることが多い。

かくして、本発明により粗酢酸中の水分とヨウ素化合物を一挙に減少させうる。プロピオン酸等の高沸不純物については本発明の性格上十分な除去は期待できないので本発明による精製工程の後又は前に通常の高沸除去のための蒸溜工程を併用するのが普通であるが水とヨウ素化合物については再精製を必要とせずきわめて高純度の酢酸を得ることができる。

以下本発明を実施例により説明する。%は重量%を示す。

実施例 1

(a) 光をさえぎつた60段オールダーシヨー蒸溜塔の下から43段目に、酢酸84.6%、水13.8%、ヨウ化メチル1.30%、ヨウ化水素0.30%を含む仕込液（あらかじめ窒素バーリングにより溶存酸素を除いたもの）を300g／時の割合で仕込み、酢酸メチルは20.8g／25時の割合で下から3段目（この塔の一番下の仕込み口）に導入した。還流比1.5で塔の上部から水、ヨウ素化合物に富む酢酸を110ml／時の割合で溜出させ、塔底から水分0.02%、ヨウ化水素32ppb以下、ヨウ化メチル不検出の30酢酸を得た。下から8段、18段、28段目の塔内における水分はそれぞれ0.10%、0.09%、0.15%、ヨウ化水素の分析値は34ppm、24ppm、374ppmであつた。

(b) 比較のため酢酸メチルの導入をしないで同様の蒸溜をおこなつたところ塔底から得た酢酸中のヨウ化水素分析値は797ppbであつたが、約10時間の蒸溜をおこなつたこの時までに下

から18段目には4.9%の高濃度のヨウ化水素が蓄積していることが認められ、更に蒸溜を続ければ塔底中のヨウ化水素は増大してゆくことが推定された。

5 (c) また酢酸メチルに代えて同モルのメタノールを同じく下から3段目に導入して比較したところ塔底から得られた酢酸の水分は0.06%、ヨウ化水素は40ppb以下であつた。下から8段、18段、28段目の塔内における水分はそれぞれ0.19%、0.20%、0.25%、ヨウ化水素の分析値は55ppm、26ppm、894ppmであつた。

実施例 2

(a) 酢酸メチルの導入段を下から13段目とした他は実施例1(a)と同様にして酢酸の精製をおこなつた。水分は塔底で0.03%、下から8段目で0.09%、18段目で0.20%であり、酢酸メチル導入段では約0.13%と推定される。この場合は塔底から得られる酢酸中のヨウ化水素は757ppb、下から8段目で772ppb、18段目で98ppmと実施例1(a)の場合より劣つていたが、酢酸メチルを導入しない実施例1(b)の場合のようなヨウ化水素の著しい蓄積はなく塔内におけるヨウ化水素除去効果は果しているものと判断された。

(b) 比較のため酢酸メチルに代えて同モルのメタノールを実施例2(a)と同じく下から13段目から導入したところヨウ化水素は塔底で752ppb、下から8段目で817ppbと実施例2(a)に近い値が得られたが、水分については塔底で0.05%、下から8段目で0.13%で除去効果が劣つていた。

(c) 比較のため窒素バーリングしない仕込液を用いて実施例2(a)と同様の実験をおこなつたところ塔底から得られる酢酸が着色し、塔内で分子状ヨウ素が生成し、これが除去できなかつたことを示した。ヨウ素の分析値は約3ppmであつた。